

P C T

## 国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 22 APR 2004

WIPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 02-F-056PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO2/13304	国際出願日 (日.月.年) 19.12.2002	優先日 (日.月.年) 08.01.2002
国際特許分類(IPC) Int. Cl <sup>7</sup> C01B31/04		
出願人(氏名又は名称) 独立行政法人科学技術振興機構		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。

2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 4 ページからなる。

☒ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で 3 ページである。

3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。

I ☒ 国際予備審査報告の基礎II ☐ 優先権III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成IV ☐ 発明の単一性の欠如V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明VI ☐ ある種の引用文献VII ☐ 国際出願の不備VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 08.08.2003	国際予備審査報告を作成した日 02.04.2004	
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 吉田 直裕 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	4G 3028

## I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に  
 応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
 PCT規則70.16, 70.17)

☐ 出願時の国際出願書類

☒ 明細書 第 1,4-9 ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書 第 2,3 ページ、 04.11.2003 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 請求の範囲 第 2,8-14 項、 出願時に提出されたもの  
 請求の範囲 第 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの  
 請求の範囲 第 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 請求の範囲 第 3-7 項、 04.11.2003 付の書簡と共に提出されたもの

☒ 図面 第 1-6 ~~ページ~~/図、 出願時に提出されたもの  
 図面 第 ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 図面 第 ページ/図、 付の書簡と共に提出されたもの

☐ 明細書の配列表の部分 第 ページ、 出願時に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
 明細書の配列表の部分 第 ページ、 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された磁気ディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列と磁気ディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☒ 請求の範囲 第 1 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならない、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条（PCT35条(2)）に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	5, 7-14	有
	請求の範囲	2-4, 6	無
進歩性 (IS)	請求の範囲	5, 7-14	有
	請求の範囲	2-4, 6	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	2-14	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: YAHACHI SAITO, et al., Growth and structure of graphitic tubules and polyhedral particles in arc-discharge, Chem.Phys.Lett., 1993, Vol.204, No.3/4, p.277-282

文献2: DANIEL UGARTE, et al., Curling and closure of graphitic networks under electron-beam irradiation, Nature, 1992, Vol.359, p.707-709

文献3: DAISUKE KASUYA, et al., Formation of C<sub>60</sub> using CO<sub>2</sub> laser vaporization of graphite at room temperature, Chem.Phys.Lett., 2001, Vol.337, p.25-30

文献4: F. KOKAI, et al., Emission imaging spectroscopic and shadowgraphic studies on the growth dynamics of graphitic carbon particles synthesized by CO<sub>2</sub> laser vaporization, J.Phys.Chem.B, 1999, Vol.103, p.8686-8693

文献5: 田中一義, カーボンナノチューブ, 日本, 化学同人, 2001年 1月30日発行, 第4頁

文献6: D.UGARTE, Onion-like graphitic particles, CARBON, 1995年, Vol.33, No.7, p.989-993

請求の範囲 2-4, 6

請求の範囲 2-4, 6 に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1及び新たに引用した文献6から新規性を有さない。

文献1の Fig.2、及び新たに引用した文献6には、外径が数十nm程度であって、複数の多角錐台状の多層グラファイトがその頂面を中心側にして互いに隙間なく配置された構造を有した楕円形のナノグラファイト球状体のTEM写真が記載されている。また該TEM写真からみて、グラファイトC軸が、球面形の表面に対して90°程度の角度であると認められる。

請求の範囲 5

請求の範囲5に係る発明は、国際調査報告で引用された何れの文献にも開示されておらず、新規性及び進歩性を有する。

特に、略半球形である点は、最も関連のある先行技術文献であると認められる文献1、2、5、6にも開示されておらず、しかもその点は当業者といえども容易に想到し得ないものである。

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V.2 欄の続き

請求の範囲 7-14

請求の範囲 7-14 に係る発明は、国際調査報告で引用された何れの文献にも開示されておらず、新規性及び進歩性を有する。

特に、5～10気圧の不活性ガス雰囲気中でナノグラファイトを製造する点は、最も関連のある先行技術文献であると認められる文献3、4にも開示されておらず、しかもその点は当業者といえども容易に想到し得ないものである。

## 発明の開示

そこで、この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、以下の通りの発明を提供する。

すなわち、まず第1には、この出願の発明は、複数の多角錐台状の多層グラファイトがその頂面を中心側にして互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が全体としてもしくは一部として、中空の略球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を提供する。

そして、この出願の発明は、上記のナノグラファイト球状体について、第2には、最大外径が1～1000nmであることを特徴とするナノグラファイト球状体を、第3には、略楕円球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を、第4には、略半球形であることを特徴とするナノグラファイト球状体を、第5には、グラファイト層のc軸が、略球形の表面に対して $90 \pm 30^\circ$ の間の角度であることを特徴とするナノナノグラファイト球状体を提供する。

一方で、この出願の発明は、第6には、上記いずれかのナノグラファイト球状体の製造方法であって、1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素を、5～10気圧の不活性ガス雰囲気中に放出することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を提供する。

さらに、この出願の発明は、上記の発明のナノグラファイト球状体の製造方法において、第7には、5～10気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素ターゲットにCO<sub>2</sub>レーザーを照射することで、1000℃以上の原子あるいはクラスター状の炭素を発生させることを特徴とする製造方法を、第8には、不活性ガスの種類、圧力あるいは温度を変化させることでナノグラファイト球状体の最大外径を制御することを特徴とする製造方法を提供する。

加えて、この出願の発明は、第9には、上記いずれかの方法で

得られたナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、ナノグラファイト球状体の大きさおよび形状を変化させることを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第10には、ナノグラファイト球状体のグラファイト層を剥離することで、略楕円球形あるいは略半球形のナノグラファイト球状体とすることを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第11には、ナノグラファイト球状体を液溶媒中に分散させて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第12には、ナノグラファイト球状体を気体とともに容器中に閉じ込めて攪拌することで、グラファイト層を剥離することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法を、第13には、ナノグラファイト球状体を2枚の平滑面の間に挟んで研磨することで、グラファイト層を剥離することを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法をも提供する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、この出願の発明が提供するナノグラファイト球状体の（a）外形、（b）構成単位、および（c）構成単位の断面を、模式的に例示した図である。

図2は、この出願の発明が提供するナノグラファイト球状体の（a）全体像、（b）構成単位、および（c）構成単位の断面を、模式的に例示した図である。

図3は、この出願の発明のグラファイトナノ球状体の走査型電子顕微鏡（SEM）像を例示した写真である。

図4は、この出願の発明のグラファイトナノ球状体のラマンスペクトルを例示した図である。

図5は、この出願の発明のグラファイトナノ球状体の透過型電子顕微鏡（TEM）像を例示した写真である。

図6は、この出願の発明のグラファイトナノ球状体の透過型電子顕微鏡（TEM）像を例示した写真である。

発明を実施するための最良の形態

## 請求の範囲

1. (削除)
2. 複数の多角錐台状の多層グラファイトがその頂面を中心側に  
して互いに隙間なく配置された構造を有し、外形が全体としてもし  
くは一部として、中空の略球形であることを特徴とするナノグラフ  
ァイト球状体。
3. (補正後) 最大外径が  $1 \sim 1000 \text{ nm}$  であることを特徴と  
する請求項 2 記載のナノグラファイト球状体。
4. (補正後) 略楕円球形であることを特徴とする請求項 2 また  
は 3 記載のナノグラファイト球状体。
5. (補正後) 略半球形であることを特徴とする請求項 2 または  
3 記載のナノグラファイト球状体。
6. (補正後) グラファイト層の  $c$  軸が、略球形の表面に対して  
 $90 \pm 30^\circ$  の間の角度であることを特徴とする請求項 2 ないし  
5 いずれかに記載のナノナノグラファイト球状体。
7. (補正後) 請求項 2 ないし 6 いずれかに記載のナノグラフ  
ァイト球状体の製造方法であって、 $1000^\circ\text{C}$  以上の原子あるいはク  
ラスタ状の炭素を、 $5 \sim 10$  気圧の不活性ガス雰囲気中に放出す  
ることを特徴とするナノグラファイト球状体の製造方法。
8.  $5 \sim 10$  気圧の不活性ガス雰囲気中で、炭素ターゲットに  $\text{CO}_2$  レーザ  
ーを照射することで、 $1000^\circ\text{C}$  以上の原子あるいはク  
ラスタ状の炭素を発生させることを特徴とする請求項 7 記載の  
ナノグラファイト球状体の製造方法。
9. 不活性ガスの種類、圧力あるいは温度を変化させることでナ  
ノグラファイト球状体の最大外形を制御することを特徴とする請  
求項 7 または 8 記載のナノグラファイト球状体の製造方法。
10. 請求項 7 ないし 9 いずれかの方法で得られたナノグラフ  
ァイト球状体のグラファイト層を剥離することで、ナノグラファイト

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

PCT/JP2002/013304



Applicant's or agent's file reference 02-F-056PCT	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP2002/013304	International filing date (day/month/year) 19 December 2002 (19.12.2002)	Priority date (day/month/year) 08 January 2002 (08.01.2002)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C01B 31/04		
Applicant JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY AGENCY		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>4</u> sheets, including this cover sheet.  <input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).  These annexes consist of a total of <u>3</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:  I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report II <input type="checkbox"/> Priority III <input type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 08 August 2003 (08.08.2003)	Date of completion of this report 02 April 2004 (02.04.2004)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.



# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

JP2002/013304

## I. Basis of the report

### 1. With regard to the elements of the international application:\*

- ☐ the international application as originally filed
- ☒ the description:  
 pages \_\_\_\_\_ 1,4-9 \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_ 2,3 \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_ 04 November 2003 (04.11.2003)
- ☒ the claims:  
 pages \_\_\_\_\_ 2,8-14 \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_ 3-7 \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_ 04 November 2003 (04.11.2003)
- ☒ the drawings:  
 pages \_\_\_\_\_ 1-6 \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
 pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
 pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.  
 These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:
- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

### 3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

### 4. ☒ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☒ the claims, Nos. \_\_\_\_\_ 1 \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets/fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

# INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP02/13304

## V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement

### 1. Statement

Novelty (N)	Claims	5, 7-14	YES
	Claims	2-4, 6	NO
Inventive step (IS)	Claims	5, 7-14	YES
	Claims	2-4, 6	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	2-14	YES
	Claims		NO

### 2. Citations and explanations

Document 1: "Growth and Structure of Graphitic Tubules and Polyhedral Particles in Arc-discharge," (Yahachi Saito, et al.), Chem. Phys. Lett., 1993, Vol. 204, No. 3/4, pages 277-282

Document 2: "Curling and Closure of Graphitic Networks under Electron-beam Irradiation," (Daniel Ugarte, et al.), Nature, 1992, Vol. 359, pages 707-709

Document 3: "Formation of C<sub>60</sub> Using CO<sub>2</sub> Laser Vaporization of Graphite at Room Temperature," (Daisuke Kasuya, et al.), Chem. Phys. Lett., 2001, Vol. 337, pages 25-30

Document 4: "Emission Imaging Spectroscopic and Shadowgraphic Studies on the Growth Dynamics of Graphitic Carbon Particles Synthesized by CO<sub>2</sub> Laser Vaporization," (F. Kokai, et al.), J. Phys. Chem. B, 1999, Vol. 103, pages 8686-8693

Document 5: "Carbon Nanotubes (in Japanese)," (Kazuyoshi Tanaka), Kagaku Dojin, Japan, 30 January, 2001 (30.01.01), page 4

Document 6: "Onion-like Graphitic Particles," (D. Ugarte), Carbon, 1995, Vol. 33, No. 7, pages 989-993

#### Claims 2-4 and 6

The subject matters of claims 2-4 and 6 do not appear to be novel in view of document 1 cited in the ISR and newly cited document 6.

Document 1 (Fig. 2) and newly cited document 6 respectively describe a TEM photograph showing a spherical body of elliptic nano-graphite particles having (1) an outer diameter of about tens of nanometers and (2) a structure in which plural truncated polygonal pyramids of multi-layered graphite are disposed with their truncated faces toward the center without any clearance between them. Furthermore, judging from the TEM photographs, it is considered that the angle of the graphite C-axis to the spherical surface is about 90°C.

#### Claim 5

The subject matter of claim 5 appears to be novel and to involve an inventive step, since it is not disclosed in any of the documents cited in the ISR.

Especially, being hemispherical is not disclosed in any of documents 1, 2, 5 and 6 considered to be the most relevant prior art documents, and a person skilled in the art could not have easily conceived of this constitution either.

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

International application No.

T/JP02/13304

**Supplemental Box**

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of : V.2

**Claims 7-14**

The subject matters of claims 7-14 appear to be novel and to involve an inventive step, since they are not disclosed in any of the documents cited in the ISR.

Especially, the constitution in which nano-graphite is produced in an inert gas atmosphere of 5 to 10 atmospheric pressure is not disclosed in either of documents 3 and 4 considered to be the most relevant prior art documents, and a person skilled in the art could not have easily conceived of this constitution either.